

AD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040719

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C08F216/06

C08F 8/12

C08F218/08

C08F226/00

G02C 7/04

(21)Application number : 07-208511

(71)Applicant : TOKYO KEIKAKU:KK

(22)Date of filing : 25.07.1995

(72)Inventor : HONDA TOMOJI

KAETSU ISAO

## (54) PVA CONTACT LENS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a contact lens having a high water content, flexibility and excellent long-term stability by grinding and polishing a copolymer comprising vinyl acetate and triallyl isocyanurate to form a lens and hydrolyzing the lens.

SOLUTION: A crosslinked polyvinyl alcohol contact lens having a water content of 20-80 is produced by grinding and polishing a copolymer comprising 90-99.9wt.% vinyl acetate and 0.1-10wt.% triallyl isocyanurate under cooling and hydrolyzing the lens. In this production, the above copolymer is shaped under cooling because it is soft and it is usually difficult to shape the copolymer into a lens by grinding and polishing at room temperature. For instance, it is cooled to -20° C and shaped into a lens under sprinkling with chilled water. Although the hydrolysis method is not particularly limited, the hydrolysis is performed by immersing the copolymer in an aqueous alkali solution. An article having flexibility and excellent long-term stability can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3163473

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The bridge formation polyvinyl alcohol contact lens of 20 – 80% of water contents characterized by grinding and being obtained by grinding and understanding an added water part further the shape of the bottom of cooling of the copolymer which consists of 90 – 99.9% of the weight of vinyl acetate, and 0.1 – 10% of the weight of triallyl isocyanurate, and a lens.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a PVA contact lens. Furthermore, it is related with the oak and the bridge formation polyvinyl alcohol contact lens of 20 - 80% of water contents which are described in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, although polyvinyl alcohol can be obtained by hydrolysis of polyvinyl acetate, it is not easy to construct a bridge in polyvinyl alcohol. Conventionally, it has been performed that the method of constructing a bridge in polyvinyl alcohol constructs a bridge later by the aldehyde etc. in the polyvinyl alcohol obtained by hydrolysis of polyvinyl acetate. However, it is not easy to control the grade of bridge formation precisely by this method. Moreover, the contact lens made from bridge formation polyvinyl alcohol is not yet put in practical use difficultly [ also fabricating polyvinyl alcohol itself in the shape of a lens ] therefore. An appearance of development of the easy manufacture method of the high bridge formation polyvinyl alcohol contact lens of a water content is strongly desired from this meaning.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the high contact lens made from bridge formation polyvinyl alcohol of a new water content in response to the above request. Specifically, it aims at offering the bridge formation polyvinyl alcohol contact lens of 20 - 80% of water contents.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The bridge formation polyvinyl alcohol contact lens of this invention is a useful soft contact lens made from bridge formation polyvinyl alcohol obtained grinding and by grinding and understanding an added water part further in the shape of a lens in the copolymer which consists of vinyl acetate and triallyl isocyanurate.

[0005] The new contact lens made from polyvinyl alcohol of this invention is obtained by radical copolymerization of a specific monomer. The monomers used in this invention are vinyl acetate and triallyl isocyanurate, and this two-kind monomer is rich in radical copolymerization nature. In this invention, this copolymer is obtained by performing a bulk polymerization using the usual radical polymerization initiator in 90 - 99.9% of the weight of vinyl acetate, and 0.1 - 10% of triallyl isocyanurate. The reason used in this invention in the range of the vinyl acetate whose composition of a monomer is 90 - 99.9 % of the weight, and 0.1 - 10% of the weight of triallyl isocyanurate has inadequate bridge formation of the polyvinyl alcohol after hydrolysis, if the triallyl isocyanurate as a bridge formation component is less than 0.1 % of the weight, and it is because it does not become water gel with the intensity suitable for the soft contact lens. Moreover, it is because bridge formation cannot be too high and cannot become sufficiently \*\*\*\*\* gel, if triallyl isocyanurate exceeds 10 % of the weight, and it cannot have the high water content of this invention.

[0006] a bulk polymerization — the inside of containers, such as a test tube of products made from plastics in this invention, such as polyethylene, and polypropylene, polytetrafluoroethylene, — 90 - 99.9% of the weight of vinyl acetate, 0.1 - 10% of triallyl isocyanurate, and the mixture of the radical polymerization initiator of optimum dose — putting in — warming — a polymerization is performed downward Although a polymerization changes with kinds of radical polymerization initiator, it is usually carried out among 100 degrees C from a room temperature, and a transparent Plastic solid is obtained. Thus, the obtained Plastic solid is grinding, although it is ground and is fabricated in the shape of a lens, the copolymer of 90 - 99.9% of the weight of vinyl acetate and 0.1 - 10% of triallyl isocyanurate is \*\* at a room temperature, and it is difficult the copolymer to usually carry out grinding polish of this, and to fabricate in the shape of a lens. For this reason, this copolymer is fabricated by this invention under cooling. When an example is shown, it is [ about ] about the copolymer of vinyl acetate and triallyl isocyanurate first. —It cools at 20 degrees C. Next, pouring cold water for this bridge formation copolymer, grinding and polish are performed and it fabricates in the shape of a contact lens.

[0007] Next, the copolymer of the vinyl acetate fabricated in the shape of a lens and triallyl isocyanurate is understood an added water part, and becomes a vinyl acetate triallyl isocyanurate copolymer hydrolyzate. It is carried out, when especially the hydrolysis method puts a copolymer into alkaline solution, although there is no limitation. for example, the copolymer of vinyl acetate and triallyl isocyanurate is beforehand swollen in organic solvents, such as methanol and ethanol, — making — this — the inside of the mixed solution of caustic-alkali-of-sodium solution and organic solvents, such as methanol and ethanol, — putting in — warming — it hydrolyzes downward Under the present circumstances, although especially limitation does not have the grade of a saponification, in this invention, the thing of 80 to 100% of the degree of saponification is usually used as a contact lens. In this invention, the vinyl alcohol-triallyl isocyanurate copolymer which was understood by this appearance an added water part and over which the bridge was constructed is washed by a lot of water, and is offered as a contact lens. Usually, since the number of copolymer power of lenses after a saponification differs from the number of copolymer power of lenses before a saponification in many cases, naturally in consideration of this thing, it is necessary to perform the grinding of the vinyl acetate before a saponification, and the copolymer of triallyl isocyanurate, and polish fabrication beforehand. Thus, the bridge formation polyvinyl alcohol contact lens which becomes the obtained this invention has the very simple structure called polyvinyl alcohol, and offers the useful soft contact lens which it is safe, and a water content is suitable as 20 - 80%, and a

water soft contact lens, and is \*\*, and was excellent in the stability over a long period of time.

[0008]

[Example]

Example (1)

Vinyl acetate distilled and refined 99.0 Weight section Triallyl isocyanurate 1.0 The weight section was mixed, and addition mixture of the RAURIRUPA-oxide 0.5 weight section was carried out, and it considered as the monomer solution at this. This was put into the test tube made from polypropylene with a diameter of 10mm, the nitrogen purge of the inside of a system was carried out, and the upper part was sealed. After putting this in into 45-degree C oven and holding it for 16 hours, the polymerization was completed by carrying out a temperature up gradually to 80 degrees C. Pouring 2-degree C cold water, after cooling this copolymer at -20 degrees C, grinding and polish were performed and it fabricated in the shape of a lens. The copolymer fabricated in the shape of [ this ] a lens was put in into methanol, and was made to swell at a room temperature. Furthermore, it put in into the methanol solution made to dissolve NaOH in the concentration of 5 g/l (liter), and hydrolysis was performed at 50 degrees C for 6 hours. The lens Plastic solid was taken out, and a lot of water is sufficient, it rinsed, and the bridge formation polyvinyl alcohol contact lens was obtained. This gel was strong gel which it is transparent and is \*\*, and is not crushed even if it bends to two. From the infrared spectroscopy, it checked that the saponification to the vinyl alcohol of vinyl acetate was advancing about 100%. The water content of this bridge formation polyvinyl alcohol gel was about 40%. It asked for the water content from the following formula.

$$\text{含水率} = \frac{W_h - W_d}{W_h} \times 100$$

Here Wh Weight Wd of the gel saturated in water Weight of the gel at the time of dryness. [0009] Example (2)

Vinyl acetate distilled and refined 99.8 Weight section Triallyl isocyanurate 0.2 The weight section was mixed, and addition mixture of the RAURIRUPA-oxide 0.5 weight section was carried out, and it considered as the monomer solution at this. The polymerization was performed by the same method as an example (1), further, grinding polish was carried out and the lens-like moldings was obtained. Furthermore, it hydrolyzed by the same method as an example (1), and bridge formation polyvinyl alcohol gel was obtained. This gel was strong gel which it is transparent and is \*\*, and is not crushed even if it bends to two. From the infrared spectroscopy, \*\*\*\* to the vinyl alcohol of vinyl acetate checked going on about 100%. The water content of this bridge formation polyvinyl alcohol gel was about 68%.

[0010]

[Effect of the Invention] It is a new contact lens made from polyvinyl alcohol, a bridge is constructed over a water content to 20 - 80%, and the contact lens of this invention offers the useful soft contact lens which is \*\* and was excellent in the stability over a long period of time.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40719

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 216/06	MKV		C 0 8 F 216/06	MKV
8/12	MGG		8/12	MGG
218/08	MLH		218/08	MLH
226/00	MNQ		226/00	MNQ
G 0 2 C 7/04			G 0 2 C 7/04	
審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 3 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-208511

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(71) 出願人 591131006

株式会社東京計画

東京都豊島区東池袋4丁目3番3号

(72) 発明者 本田 智士

東京都豊島区東池袋4丁目3番3号 株式  
会社東京計画内

(72) 発明者 嘉悦 勲

大阪府高槻市八幡町1-24

(74) 代理人 弁理士 菊池 武胤

(54) 【発明の名称】 PVAコンタクトレンズ

(57) 【要約】

【課題】 新規な含水率の高い架橋ポリビニルアルコール製コンタクトレンズを提供することを目的とし、具体的には、含水率20～80%の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズを提供する。

【解決手段】 90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10重量%のトリアリルイソシアヌレートからなる共重合体を冷却下、レンズ状に研削、研磨し、更に加水分解することにより得られることを特徴とする含水率20～80%の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10重量%のトリアリルイソシアヌレートからなる共重合体を冷却下、レンズ状に研削、研磨し、更に加水分解することにより得られることを特徴とする含水率20～80%の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PVAコンタクトレンズに関する。更に詳しく述べるなら、含水率20～80%の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズに関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルの加水分解によって得ることが出来るが、ポリビニルアルコールを架橋するのは簡単なことではない。従来、ポリビニルアルコールを架橋する方法は、ポリ酢酸ビニルの加水分解によって得られたポリビニルアルコールをアルデヒド等により後から架橋することが行われてきた。しかし、この方法では、架橋の程度を精密にコントロールすることは、容易でない。又、ポリビニルアルコール自体をレンズ状に成形することも難しく、従って架橋ポリビニルアルコール製のコンタクトレンズは未だ実用化されていない。この意味から含水率の高い架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズの容易な製造方法の開発の出現が強く望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の要請に応え、新規な含水率の高い架橋ポリビニルアルコール製コンタクトレンズを提供することを目的とする。具体的には、含水率20～80%の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズは、酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートからなる共重合体をレンズ状に研削、研磨し、更に加水分解することによって得られる有用な架橋ポリビニルアルコール製ソフトコンタクトレンズである。

【0005】本発明の新規なポリビニルアルコール製コンタクトレンズは、特定のモノマーのラジカル共重合によって得られる。本発明において用いられるモノマーは、酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートであり、この2種類モノマーはラジカル共重合性に富む。本発明では、この共重合体を90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10%のトリアリルイソシアヌレートを通常のラジカル重合開始剤を用いて、塊状重合を行うことにより得られる。本発明においてモノマーの組成が90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10重量%の

トリアリルイソシアヌレートの範囲で使用される理由は、架橋成分としてのトリアリルイソシアヌレートが0.1重量%を下回ると加水分解後のポリビニルアルコールの架橋が不十分で、ソフトコンタクトレンズに適した強度のある含水ゲルにならないためである。又、トリアリルイソシアヌレートが10重量%を超えると架橋が高すぎ、充分柔らかなゲルにならず、また本発明の高い含水率を持つことが出来ないためである。

【0006】塊状重合は、本発明では、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック製の試験管などの容器中に、90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10%のトリアリルイソシアヌレートと適量のラジカル重合開始剤の混合物をいれ、加温下に重合を行う。重合は、ラジカル重合開始剤の種類によって異なるが、通常室温から100℃の間で行われ、透明な成形体得られる。この様にして得られた成形体は、研削、研磨されレンズ状に成形されるが、90～99.9重量%の酢酸ビニルと0.1～10%のトリアリルイソシアヌレートの共重合体は、室温では、柔なであり、通常これを研削研磨してレンズ状に成形することは、困難である。この為、本発明ではこの共重合体を冷却下に成形する。一例を示すと先ず酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートの共重合体を約-20℃に冷却する。次にこの架橋共重合体を冷水をかけながら研削、研磨を行いコンタクトレンズ状に成形する。

【0007】次に、レンズ状に成形された酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートの共重合体は加水分解され、酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレート共重合体加水分解物になる。加水分解方法は特に、限定は無いが、アルカリ性の水溶液に共重合体をいれることにより行われる。例えば、酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートの共重合体を予めメタノールやエタノール等の有機溶媒で膨潤させておき、これを苛性ソーダ水溶液とメタノールやエタノール等の有機溶媒との混合溶液中にいれ、加温下に加水分解を行う。この際、鹸化の程度は、特に、限定はないが本発明では、通常80から100%の鹸化度のものがコンタクトレンズとして用いられる。本発明では、この様に加水分解された架橋されたビニルアルコール-トリアリルイソシアヌレート共重合体は多量の水で洗浄されコンタクトレンズとして供される。通常、鹸化後の共重合体レンズの度数と鹸化前の共重合体レンズの度数は異なる場合が多いので、予めこの事を考慮して、鹸化前の酢酸ビニルとトリアリルイソシアヌレートの共重合体の研削、研磨成形を行う必要があることは、当然である。この様にして得られた本発明になる架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズは、ポリビニルアルコールと言う極めて単純な構造を有しており、安全で含水率が20～80%と含水ソフトコンタクトレンズとして適当であり、柔なで、且つ長期に亘っての安定性に優れた有用なソフトコンタクトレンズを提供する

ものである。

【0008】

蒸留、精製された酢酸ビニル  
トリアリルイソシアヌレート

を混合し、これにラウリルパーオキシド0.5重量部を添加混合してモノマー溶液とした。これを直径10mmのポリプロピレン製試験管にいれ、系内を窒素置換して上部を密閉した。これを45℃のオーブン中にいれ、16時間保持した後、80℃まで徐々に昇温することにより重合を完結させた。この共重合体を-20℃に冷却した後、2℃の冷水を掛けながら研削、研磨を行いレンズ状に成形した。このレンズ状に成形された共重合体を室温でメタノール中にいれ膨潤させた。更に5g/l (リットル) の濃度にNaOHを溶解させたメタノール溶液中にいれ、50℃で6時間加水分解を行った。レンズ成形体を取り出し、多量の水でよく水洗し、架橋ポリビニルアルコールコンタクトレンズを得た。このゲルは

蒸留、精製された酢酸ビニル  
トリアリルイソシアヌレート

を混合し、これにラウリルパーオキシド0.5重量部を添加混合してモノマー溶液とした。実施例(1)と同じ方法で重合を行い、更に、研削研磨してレンズ状成形物をえた。更に、実施例(1)と同じ方法で加水分解を行い架橋ポリビニルアルコールゲルを得た。このゲルは透明でありかつ柔なで二つに折曲げても破碎しない丈夫なゲルであった。赤外分光より、酢酸ビニルのビニルアルコールへの鹸加は、約100%進行していることを

【実施例】

実施例 (1)

99.0 重量部

1.0 重量部

透明でありかつ柔なで二つに折曲げても破碎しない丈夫なゲルであった。赤外分光より、酢酸ビニルのビニルアルコールへの鹸加は、約100%進行していることを確認した。この架橋ポリビニルアルコールゲルの含水率は、約40%であった。含水率は、次式より求めた。

$$W_h - W_d$$

$$\text{含水率} = \frac{W_h - W_d}{W_h} \times 100$$

ここで  $W_h$  は水を飽和したゲルの重量

$W_d$  は乾燥時のゲルの重量

【0009】実施例 (2)

99.8 重量部

0.2 重量部

確認した。この架橋ポリビニルアルコールゲルの含水率は、約68%であった。

【0010】

【発明の効果】本発明のコンタクトレンズは、新規なポリビニルアルコール製コンタクトレンズであって、含水率が20~80%に架橋され、柔なで、且つ長期に亘っての安定性に優れた有用なソフトコンタクトレンズを提供するものである。